

**Biologisch abbaubare Polyestermischung****Beschreibung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyestermischungen, umfassend

5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren  
10 und aliphatischen Dihydroxyverbindung (Komponente i) und

20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines nachwachsenden Rohstoffs (Komponente ii) und

- 15 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, einer Komponente iii, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen sowohl mit Komponente i als auch mit Komponente ii geeignet ist.

20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Polyestermischungen, die Verwendung von biologisch abbaubaren Polyestermischungen zur Herstellung von Blends, Formteilen, Folien oder Fasern sowie Blends, Formteile, Folien oder Fasern umfassend biologisch abbaubare Polyestermischungen.

25 Biologisch abbaubare Mischungen aus synthetisch hergestellten Polymermaterialien und natürlich vorkommenden, meist hochmolekularen oder polymeren Stoffen auf pflanzlicher Basis, den sogenannten nachwachsenden Rohstoffen, sind bekannt. Solche Mischungen vereinigen idealerweise die wünschenswerten Eigenschaften der Einzelkomponenten, beispielsweise die in der Regel guten Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften der synthetischen Polymere mit der üblicherweise kostengünstigeren Verfügbarkeit und ökologisch unbedenklichen Herstell- und Entsorgbarkeit der  
30 natürlich vorkommenden Stoffe.

35 In der Praxis ist es aber oftmals schwierig, die angestrebte Eigenschaftskombination zu erreichen. So ist es zwar aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen wünschenswert, in besagten Mischungen einen möglichst hohen Anteil kostengünstig verfügbarer und ökologisch unbedenklicher, nachwachsender Rohstoffe anzustreben, allerdings besitzen solche Mischungen aufgrund der oftmals nur unzureichenden Mischbarkeit und dem geringen Anteil synthetischen Polymers keine ausreichend gute Verarbeitbarkeit oder keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften.  
40

- Biologisch abbaubare „Interpolymere“ beziehungsweise Mischungen aus synthetischen und natürlichen Polymeren mit verbesserter Mischbarkeit der Komponenten werden in WO 93/23456 offenbart. Als synthetische Polymere sind gemäß der Lehre dieser Schrift nahezu alle, auch nicht-biologisch abbaubaren Polymere geeignet, sofern sie
- 5 eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mittels Reaktiv-Blendings bei erhöhten Temperaturen kovalente und physikalische Bindungen zum natürlichen Polymer, beispielsweise Kohlehydrat wie Stärke oder Cellulose, ausbilden. Nachteilig bei diesen „Interpolymeren“ beziehungsweise Mischungen ist aber, daß die Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit lediglich für die Bindungen zwischen synthetischem und natürlichem Po-
- 10 lymer sowie die natürliche Polymerkomponente gegeben ist; etwaige Anteile synthetischer, nicht-biologisch abbaubarer Polymere bleiben nicht-biologisch abbaubar. Die in WO 93/23456 offenbarten „Interpolymere“ beziehungsweise Mischungen sind insofern nur teilweise biologisch abbaubar.
- 15 Vollständig biologisch abbaubare Mischungen aus aliphatischen Polyestern enthaltend aliphatische Hydroxycarbonsäurereste und Biomasse-Materialien werden von EP-A2 897 943 beschrieben. Die verbesserte Mischbarkeit dieser Komponenten wird durch die Anwesenheit einer ungesättigten Carbonsäure ermöglicht, welche während eines Heiz- und Knetvorgangs kovalente Bindungen zu den aliphatischen Polyestern einer-
- 20 seits und den Biomasse-Materialien andererseits ausbildet. Wie die gesamte Mischung sind auch die kovalent gebundenen aliphatischen Polyester enthaltend aliphatische Hydroxycarbonsäurereste zwar vollständig biologisch abbaubar; allerdings ist die Abbaurate der Mischungen, das heißt, der Anteil abgebauten Materials innerhalb einer definierten Zeit, im Hinblick auf viele Anwendungszwecke verbesserungswürdig.
- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, biologisch abbaubare Polymermischungen mit hohem Anteil kostengünstiger und ökologisch unbedenklicher, nachwachsender Rohstoffe zur Verfügung zu stellen, die neben guten Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften verbesserte Abbauraten aufweisen.
- 30 Diese Aufgabe wird von den eingangs definierten biologisch abbaubaren Polyestermischungen, die im folgenden näher beschrieben sind, erfüllt.
- Prinzipiell kommen für die Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren
- 35 Polyestermischungen als Komponente i alle Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung, sogenannte teilaromatische Polyester, in Betracht. Selbstverständlich sind auch Mischungen mehrerer solcher Polyester als Komponente i geeignet.

Unter teilaromatischen Polyestern sollen erfindungsgemäß auch Polyesterderivate verstanden werden wie Polyetherester, Polyesteramide oder Polyetheresteramide. Zu den geeigneten teilaromatischen Polyestern gehören lineare nicht kettenverlängerte Polyester (WO 92/09654). Bevorzugt werden kettenverlängerte und/oder verzweigte teilaromatische Polyester. Letztere sind aus den eingangs genannten Schriften, WO 96/15173 bis 15176, 21689 bis 21692, 25446, 25448 oder der WO 98/12242, bekannt, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird. Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Polyester kommen ebenso in Betracht.

- 10 Zu den besonders bevorzugten teilaromatischen Polyestern zählen Polyester, die als wesentliche Komponenten

A) eine Säurekomponente aus

- 15 a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen oder mindestens einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon

- 20 a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und

a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

- 25 B) eine Diolkomponente ausgewählt aus mindestens einem C<sub>2</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkandiol und mindestens einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkandiol oder Mischungen davon

und gewünschtenfalls darüber hinaus eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus

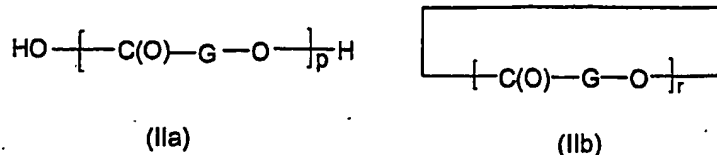
- 30 C) einer Komponente ausgewählt aus

c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel I



in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen

- 40 c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure oder Formel IIa oder IIb

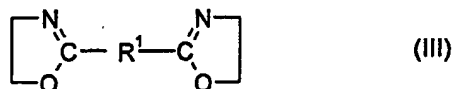


In der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht

c3) mindestens einem Amino- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{12}$ -alkanol oder mindestens einem Amino- $\text{C}_5$ -bis  $\text{C}_{10}$ -cycloalkanol oder Mischungen davon

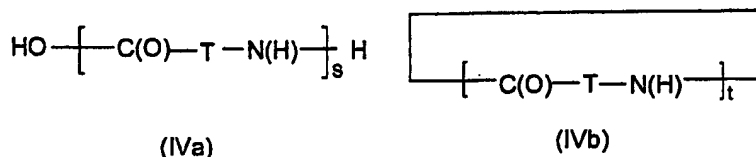
c4) mindestens einem Diamino- $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkan

c5) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel III



wobei  $\text{R}^1$  eine Einfachbindung, eine  $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit z = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet

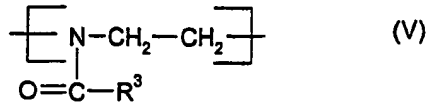
c6) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, Verbindungen der Formeln IV a und IVb



in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_u-$ , wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2$ , wobei  $\text{R}^2$  für Methyl oder Ethyl steht,

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V

5



5 in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--Alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{--C}_8\text{--Cycloalkyl}$ , unsubstituierten oder mit  $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkylgruppen}$  bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

oder Mischungen aus c1 bis c6

und

10

D) einer Komponente ausgewählt aus

d1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

15

d2) mindestens eines Isocyanates

d3) mindestens eines Divinylethers

20

oder Mischungen aus d1) bis d3) enthalten.

Die Säurekomponente A der tellaromatischen Polyester enthält in einer bevorzugten Ausführungsform von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a1 und von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a2.

25

Als aliphatische Säuren und die entsprechenden Derivate a1 kommen im allgemeinen solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind in der Regel solche mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere solche mit 8 Kohlenstoffatomen. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

30

35 Beispielhaft zu nennen sind: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure,

1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglykolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und 2,5-Norbornandicarbonsäure.

- Als esterbildende Derivate der oben genannten aliphatischen oder cycloaliphatischen
- 5 Dicarbonsäuren, die ebenso verwendbar sind, sind insbesondere die Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylester, wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-isopropyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Anhydride der Dicarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden.
- 10 Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate, einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.
- Besonders bevorzugt wird Adipinsäure oder Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Adi-
- 15 pinsäure oder deren esterbildende Derivate, wie deren Alkylester oder deren Mischungen eingesetzt.
- Als aromatische Dicarbonsäure a<sub>2</sub> sind im allgemeinen solche mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 8 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispielfhaft
- 20 erwähnt seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthoesäure und 1,5-Naphthoesäure sowie esterbildende Derivate davon. Dabei sind insbesondere die Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester, z.B. Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-iso-propyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Die Anhydride der Dicarbonsäuren a<sub>2</sub> sind ebenso geeignete esterbildende Derivate.
- 25 Prinzipiell können jedoch auch aromatische Dicarbonsäuren a<sub>2</sub> mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.
- 30 Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate a<sub>2</sub> können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure oder deren esterbildende Derivate wie Dimethylterephthalat, verwendet.
- 35 Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen enthält die Säurekomponente A von 40 bis 60 mol-% a1, von 40 bis 60 mol-% a2 und von 0 bis 2 mol-% a3. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Säurekomponente A von 40 bis 59,9 mol-% a1, von 40 bis 59,9 mol-% a2 und von 0,1 bis 1 mol-% a3, insbesondere von 40 bis 59,8 mol-% a1, von 40 bis 59,8 mol-% a2 und von 0,2 bis 0,5 mol-% a3.

Im allgemeinen werden die Dirole B unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkandiolen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

Abhängig davon ob ein Überschuß an Säure- oder OH-Endgruppen gewünscht wird, kann entweder die Komponente A oder die Komponente B im Überschuß eingesetzt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann das Molverhältnis der eingesetzten Komponenten A zu B im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegen.

Neben den Komponenten A und B können die Polyester, auf denen die erfindungsgemäßen Polyestermischungen basieren, weitere Komponenten enthalten.

Als Dihydroxyverbindungen c1 setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche Variablen n aufweisen (siehe Formel I), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten ( $n = 3$ ) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen Variablen n, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polyethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können beispielsweise von 15 bis 98, bevorzugt 60 bis 99,5 mol-% der Diole B und 0,2 bis 85, bevorzugt 0,5 bis 30 mol-% der Dihydroxyverbindungen c1, bezogen auf die molare Menge von B und c1, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester verwendet werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure c2) ein: Glykolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyestern sind die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

15

Die Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Menge an A und B verwendet werden.

Als Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkanol oder Amino-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanol (Komponente c3), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkane wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol sowie Amino-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

Als Diamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkan (Komponente c4) setzt man bevorzugt Diamino-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alkane ein wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin, "HMD").

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann von 0,5 bis 99,5 mol-%, bevorzugt 0,5 bis 50 mol-%, c3, bezogen auf die Molmenge von B, und von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 35 mol-%, c4, bezogen auf die Molmenge von B, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden.

Die 2,2'-Bisoxazoline c5 der allgemeinen Formel III sind im allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287-288. Besonders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen R<sup>1</sup> eine Einfachbindung, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Alkylengruppe, mit z = 2,3 oder 4 wie Methyl, Ethyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als besonders bevorzugte Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazolinyl)methan, 1,2-Bis(2-oxazolinyl)ethan, 1,3-Bis(2-oxazolinyl)propan oder 1,4-Bis(2-oxazolinyl)butan, insbe-

40

sondere 1,4-Bis(2-oxazoliny)benzol, 1,2-Bis(2-oxazoliny)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazoliny)benzol genannt.

5 Zur Herstellung der teilaromatischen Polyester können beispielsweise von 70 bis 98 mol-% B, bis 30 mol-% c3 und 0,5 bis 30 mol-% c4 und 0,5 bis 30 mol-% c5, jeweils bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten B, c3, c4 und c5, verwendet werden. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-% c5, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B, einzusetzen.

10

Als Komponente c6 können natürliche Aminocarbonsäuren verwendet werden. Zu diesen zählen Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Alanin, Arginin, Aspartamsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Prolin, Serin, Tyrosin, Asparagin oder Glutamin.

15

Bevorzugte Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln IVa und IVb sind die, worin s eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2 bedeuten und T ausgewählt ist aus der Gruppe Phenylen und  $-(CH_2)_u-$ , wobei u 1, 5 oder 12 bedeutet.

20

Ferner kann c6 auch ein Polyoxazolin der allgemeinen Formel V sein. C6 kann aber auch eine Mischung unterschiedlicher Aminocarbonsäuren und/oder Polyoxazoline sein.

25

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann c6 in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, eingesetzt werden.

30 Als weitere Komponenten, die optional zur Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden können, zählen Verbindungen d1, die mindestens drei zur Esterbildung befähigte Gruppen enthalten.

Die Verbindungen d1 enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen d1 haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielfhaft seien genannt:

Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure;  
Trimethylolpropan, Trimethylolethan;  
40 Pentaerythrit;

- Polyethertrirole;  
Glycerin;  
Trimesinsäure;  
Trimellitsäure, -anhydrid;  
5 Pyromellitsäure, -dianhydrid und  
Hydroxyisophthalsäure.

Die Verbindungen d1 werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 15, bevorzugt 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente A eingesetzt.

Als Komponente d2 werden ein oder eine Mischung unterschiedlicher Isocyanate eingesetzt. Es können aromatische oder aliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Es können aber auch höher funktionelle Isocyanate verwendet werden.

15 Unter einem aromatischen Diisocyanat d2 werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem

20 Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat verstanden.

Darunter werden 2,2'-, 2,4'- sowie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat als Komponente d2 besonders bevorzugt. Im Allgemeinen werden letztere Diisocyanate als Mischung eingesetzt.

Als dreikerniges Isocyanat d2 kommt auch Tri(4-isocyanophenyl)methan in Betracht. Die mehrkernigen aromatischen Diisocyanate fallen beispielsweise bei der Herstellung von ein- oder zweikernigen Diisocyanaten an.

30 In untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente d2, kann die Komponente d2 auch Urethiongruppen, beispielsweise zum Verkappen der Isocyanatgruppen, enthalten.

35 Unter einem aliphatischen Diisocyanat d2 werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem lineare oder verzweigte Alkylendiisocyanate oder Cycloalkylendiisocyanate mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), verstanden. Besonders bevorzugte aliphatische Diisocyanate d2 sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat.

40

Zu den bevorzugten Isocyanuraten zählen die aliphatischen Isocyanurate, die sich von Alkylendiisocyanaten oder Cycloalkylendiisocyanaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), ableiten. Dabei können die Alkylendiisocyanate sowohl linear als auch verzweigt sein. Besonders bevorzugt werden Isocyanurate, die auf n-Hexamethylen-diisocyanat basieren, beispielsweise cyclische Trimere, Pentamere oder höhere Oligomere des n-Hexamethylen-diisocyanats.

10 Im allgemeinen wird die Komponente d2 in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 4 mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen von A und B verwendet.

Als Divinylether d3 kann man im allgemeinen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt verwendet werden 1,4-Butandiol-divinylether, 1,6-Hexandiol-divinylether oder 1,4-Cyclohexandimethanol-divinylether oder Mischungen davon.

Bevorzugt werden die Divinylether in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B, eingesetzt.

Beispiele bevorzugter teilaromatischer Polyester basieren auf den folgenden Komponenten

- 25 A, B, d1  
A, B, d2  
A, B, d1, d2  
A, B, d3  
A, B, c1  
30 A, B, c1, d3  
A, B, c3, c4  
A, B, c3, c4, c5  
A, B, d1, c3, c5  
A, B, c3, d3  
35 A, B, c3, d1  
A, B, c1, c3, d3  
A, B, c2

Darunter sind tellaromatische Polyester, die auf A, B, d1 oder A, B, d2 oder auf A, B, d1, d2 basieren besonders bevorzugt. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform basieren die tellaromatischen Polyester auf A, B, c3, c4, c5 oder A, B, d1, c3, c5.

- 5 Die genannten tellaromatischen Polyester und die erfindungsgemäßen Polyestermischungen sind in der Regel biologisch abbaubar.

- Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Merkmal "biologisch abbaubar" für einen Stoff oder ein Stoffgemisch dann erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch in  
10 mindestens einem der drei in DIN V 54900-2 (Vornorm, Stand September 1998) definierten Verfahren einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 60% aufweist.

- Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, daß die Polyester(mischungen) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der  
15 Abbau kann enzymatisch, hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit läßt sich beispielsweise  
20 dadurch quantifizieren, daß Polyester mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN V 54900-2, Verfahren 3, CO<sub>2</sub>-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (nach  
25 Abzug der CO<sub>2</sub>-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polyester(mischungen) zeigen in der Regel schon nach wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen wie Pilzbewuchs, Riß- und Lochbildung.

- 30 Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400 beschrieben.

- Die Herstellung der tellaromatischen Polyester ist an sich bekannt oder kann nach an  
35 sich bekannten Methoden erfolgen.

- Die bevorzugten tellaromatischen Polyester sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 1000 bis 100000, insbesondere im Bereich von 9000 bis 75000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 10000 bis 50000 g/mol und einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 170, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.  
40

Die genannten tellaromatischen Polyester können Hydroxy- und/oder Carboxylendgruppen in jedem beliebigen Verhältnis aufweisen. Die genannten tellaromatischen Polyester können auch endgruppenmodifiziert werden. So können beispielsweise OH-  
5 Endgruppen durch Umsetzung mit Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid säuremodifiziert werden.

Grundsätzlich sind als Komponenten ii der biologisch abbaubaren Polyestermischungen an sich bekannte nachwachsende Rohstoffe geeignet. Erfindungsgemäß einsetzbare nachwachsende Rohstoffe und deren Herstellverfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in WO 93/23456 und EP-A2 897 943, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

15 Bevorzugte nachwachsende Rohstoffe sind Polysaccharide pflanzlichen Ursprungs. Zu den nachwachsenden Rohstoffen gehören auch die sogenannten Cerealien, das heißt, cellulose-, lignin-, stärke- und/oder holzhaltige Pflanzenbestandteile, beispielsweise auch zerkleinerte oder gemahlene Getreide und Getreidespreubestandteile. Besonders bevorzugte nachwachsende Rohstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe Stärke, Cellulose,  
20 Lignin und Holz, insbesondere geeignet ist Stärke.

Die nachwachsenden Rohstoffe sind sowohl in ihrer natürlich vorkommenden Form als auch derivatisiert, beispielsweise sogenannte destrukturierte Stärke, einsetzbar. Bevorzugt wird Stärke in ihrer natürlich vorkommenden Form, also nicht-destrukturiert,  
25 eingesetzt. Die nachwachsenden Rohstoffe können beispielsweise in Form von Fasern oder Pulvern eingesetzt werden.

Grundsätzlich sind als Komponenten iii der biologisch abbaubaren Polyestermischungen Verbindungen geeignet, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen sowohl mit  
30 Komponente i als auch mit Komponente ii befähigt sind. Erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen dieser Art und deren Herstellverfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in EP-A2 897 943, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

35 Bevorzugt sind als Komponenten iii an sich bekannte ungesättigte organische Carbonsäuren oder deren Derivate geeignet. Besonders bevorzugte Komponenten iii sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Angelicasäure, Sorbinsäure und Acrylsäure. Insbesondere bevorzugt  
40 ist Maleinsäureanhydrid.

Ebenfalls bevorzugt sind als Komponente iii organische Carbonsäuren geeignet, die unter Abspaltung von Wasser, beispielsweise unter erhöhten Temperaturen, wie sie beim Mischen der Komponenten i, ii und iii in Knetern oder Extrudern eingestellt werden, ungesättigte Carbonsäuren bilden können. Besonders bevorzugte Komponenten iii dieser Art sind Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Ascorbinsäure.

Weitere bevorzugte Komponenten iii sind Verbindungen, die zwei oder mehr Epoxidgruppen im Molekül enthalten. Insbesondere geeignet sind oligomere oder polymere epoxidierte Verbindungen, beispielsweise Di- oder Polyglycidester von Di- oder Polycarbonsäuren oder Di- oder Polyglycidether von Di- oder Polyolen, oder Copolymere aus Styrol und Glycidyl(meth)acrylaten, wie sie beispielsweise von Fa. Johnson Polymer unter der Marke Joncryl® ADR 4368 vertrieben werden. Ebenfalls besonders geeignet sind epoxidierte Soja- oder Leinöle, wie sie beispielsweise von der Fa. Henkel unter der Marke Edenol® vertrieben werden.

Weitere bevorzugte Komponenten iii sind Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindung und mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten. Insbesondere geeignet sind Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen enthalten üblicherweise von 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 50 Gew.-% Komponente i und von 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-% Komponente ii, wobei sich die Gewichtsprozentage jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii beziehen und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen enthalten darüberhinaus üblicherweise von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% Komponente iii, wobei die Gewichtsprozentage jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen können weitere dem Fachmann bekannte, aber nicht erfindungswesentliche Inhaltsstoffe enthalten. Mögliche Inhaltsstoffe dieser Art sind beispielsweise von Komponenten i und ii verschiedene biologisch abbaubare Polymere wie aliphatische Homo- oder Copolyester, beispielsweise Polylactid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoate oder Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, oder in der Kunststofftechnik

übliche Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleit- und Trennmittel, Antiblockmittel, Farbstoffe oder Füllstoffe.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen aus den einzelnen Komponenten kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Solche Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in EP-A2 897 943 und US 4,762,890, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispielsweise können alle Komponenten i, ii und iii in einem Verfahrensschritt in dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen, beispielsweise Knetern oder Extrudern bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise von 120°C bis 240°C, gemischt und zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart eines Radikalstarters durchgeführt. Als Radikalstarter geeignete Verbindungen, beispielsweise organische Peroxid- oder Azoverbindungen, und Mengen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A2 897 943 beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen können aber auch in einem ersten Verfahrensschritt Komponente iii mit einer der Komponenten i oder ii, bevorzugt Komponente i, gemischt und, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Radikalstarters, zur Reaktion gebracht werden, und in einem zweiten Verfahrensschritt die jeweils noch nicht eingesetzte Komponente ii oder i, bevorzugt Komponente ii, eingemischt und zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Stoffe, Vorrichtungen und Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A2 897 943 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen sind besonders zur Herstellung von Blends, Formteilen, Folien oder Fasern geeignet. Die Herstellung kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der biologisch abbaubaren Polyestermischungen mit verbesserten Abbauraten betrifft die Verwendung zur Herstellung von Folien, insbesondere Mulchfolien für die Agrarwirtschaft. Solche Mulchfolien werden zum Schutz meist junger Setzlinge auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht. Nach der Ernte werden diese Mulchfolien auf der landwirtschaftlichen Fläche belassen oder untergepflügt. Bis zum Beginn der nächstjährigen Aussaat ist der nahezu vollständige biologische Abbau dieser Mulchfolien zwingend notwendig.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen werden biologisch abbaubare Polymermischungen mit hohem Anteil kostengünstiger und ökologisch unbedenklicher, nachwachsender Rohstoffe zur Verfügung gestellt, die neben

guten Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften verbesserte Abbauraten aufweisen.

Beispiele:

5

Anwendungstechnische Messungen:

Das Molekulargewicht  $M_n$  der teilaromatischen Polyester wurde wie folgt bestimmt:

- 10 15 mg der teilaromatischen Polyester wurden in 10 ml Hexafluoroisopropanol (HFIP) gelöst. Jeweils 125  $\mu$ l dieser Lösung wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Elution wurde HFIP + 0,05 Gew.-% Trifluoroessigsäure-Ka-Salz verwendet. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min. Dabei wurde folgende Säulenkombination verwendet (alle Säulen hergestellt von Fa. Showa Denko Ltd., Japan): Shodex® HFIP-800P (Durchmesser 8 mm, Länge 5 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm). Die teilaromatischen Polyester wurden mittels eines RI-Detektors (Differential-Refraktometrie) detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten Polymethylmethacrylat-Standards mit
- 15 Molekulargewichten von  $M_n = 505$  bis  $M_n = 2.740.000$ . Außerhalb dieses Intervalls liegende Elutionsbereiche wurden durch Extrapolation bestimmt.
- 20

Die Schmelztemperaturen der teilaromatischen Polyester wurden durch DSC Messungen mit einem Gerät Exstet DSC 6200R der Fa. Seiko bestimmt:

25

10 bis 15 mg der jeweiligen Proben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 20°C/min von -70°C auf 200°C aufgeheizt. Als Schmelztemperaturen der Proben wurden die Peaktemperaturen des dabei beobachteten Schmelzpeaks angegeben. Als Referenz wurde jeweils ein leerer Probentiegel verwendet.

30

Die Homogenität der Mischungen der Komponenten i, ii, und iii sowie der zum Vergleich hergestellten Mischungen wurde bestimmt, indem diese Mischungen bei 190°C jeweils zu Folien mit einer Dicke von 30  $\mu$ m gepreßt wurden. Der Anteil nicht dispergiert vorliegender Komponente ii in diesen Folien wurde durch Augenscheinnahme

35 beurteilt.

Die Abbauraten der biologisch abbaubaren Polyestermischungen und der zum Vergleich hergestellten Mischungen wurden wie folgt bestimmt:

Aus den biologisch abbaubaren Polyestermischungen und den zum Vergleich hergestellten Mischungen wurden durch Pressen bei 190°C jeweils Folien mit einer Dicke von 30 µm hergestellt. Diese Folien wurden jeweils in quadratische Stücke mit einer Kantenlänge von 20 cm geschnitten. Das Gewicht dieser Folienstücke wurde jeweils  
5 bestimmt und als „100 Gew.-%“ definiert. Über einen Zeitraum von vier Wochen wurden die Folienstücke in einem Klimaschrank auf eine mit Erdboden gefüllte Wanne gelegt, wobei der Erdboden eine einmal täglich kontrollierte Bodenfeuchtigkeit von ca. 40 % bezogen auf die maximale Wasseraufnahmefähigkeit des Erdbodens hatte. Während dieser vier Wochen wurden im Klimaschrank konstante Umgebungsbedingungen  
10 eingestellt: eine Temperatur von 30°C, eine relative Luftfeuchtigkeit von ca. 50% und eine durch ein Schnellbelichtungsgerät SUNTEST der Fa. Heraeus erzeugte Bestrahlung der Folien in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm mit einer Bestrahlungsstärke von 765 W/m<sup>2</sup>. Im Wochenabstand wurde jeweils das verbleibende Gewicht der Folienstücke gemessen und auf Gew.-% (bezogen auf das zu Versuchsbeginn ermittelte und als „100 Gew.-%“ definierte Gewicht) umgerechnet.  
15

#### Einsatzstoffe:

#### Komponente i:

20

i-1: Zur Herstellung des Polyesters i-1 wurden 87,3 kg Dimethylterephthalat, 80,3 kg Adipinsäure, 117 kg 1,4-Butandiol und 0,2 kg Glycerin zusammen mit 0,028 kg Tetrabutylorthotitanat (TBOT) gemischt, wobei das Molverhältnis zwischen Alkoholkomponenten und Säurekomponente 1,30 betrug. Das Reaktionsgemisch  
25 wurde auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6h lang umgesetzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 240°C erhöht und die überschüssige Dihydroxyverbindung unter Vakuum über einen Zeitraum von 3h abdestilliert. Anschließend wurden bei 240°C 0,9 kg Hexamethyldiisocyanat innerhalb 1h langsam zudosiert.

30

Der so erhaltene Polyester i-1 wies eine Schmelztemperatur von 119°C und ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 23000 g/mol auf.

#### Komponente ii:

35

Als Komponente ii wurde eingesetzt:

ii-1: Kartoffelstärke in Pulverform mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30 µm.

ii-2: Unter der Marke Abocell® Typ FD600-30 von Fa. J. Rettenmaler & Söhne GmbH & Co. vertriebene Cellulosefasern mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 45 µm und einer durchschnittlichen Faserdicke von 25 µm.

5    Komponente iii:

Als Komponente iii wurde eingesetzt:

iii-1: Maleinsäureanhydrid

10

Weitere Komponenten:

Als Komponente zur Herstellung nicht erfindungsgemäßer Mischungen wurde eingesetzt:

15

i-1-V: Ein aliphatischer Polyester, Polylactid Natureworks® 2000D der Fa. Cargill-Dow.

Herstellung und Prüfung erfindungsgemäßer Polyestermischungen sowie von Mischungen zum Vergleich:

20

In einem Kneeter Rheocord® der Fa. Haake wurden bei einer Drehzahl von 50 U/min und einer Temperatur von 160°C unter Argonatmosphäre jeweils 50 g der Komponente i-1 aufgeschmolzen, Komponente iii-1 wurde zugegeben, und die Mischung 10 min geknetet. Anschließend wurde die Komponenten ii-1 zugegeben und bei 160°C weitere 10 min geknetet. Die jeweiligen Mengen der Komponenten iii-1 und ii-1 wurden dabei so gewählt, daß sich die in Tabelle 1 wiedergegebenen Zusammensetzungen ergeben. Komponente iii-1 wurde dabei in Form einer Lösung zugegeben, die aus 1 Gewichtsteil iii-1, einem Gewichtsteil Methylethylketon und 0,03 Gewichtsteilen Di-t-Butylperoxid bestand.

25

30

Die nach der vorab beschriebenen Methode bestimmten Homogenitäten der erhaltenen Mischungen werden ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

	ii-1 20 Gew.-%*	ii-1 40 Gew.-%*	ii-1 60 Gew.-%*	ii-1 70 Gew.-%*	ii-1 80 Gew.-%*
0 Gew.-%* iii-1 (zum Vergleich)	+	-	-	-	-
1,0 Gew.-%* iii-1	++	++	+	-	-
1,5 Gew.-%* iii-1	++	++	++	+	+
3,0 Gew.-%* iii-1	++	++	++	++	++
5,0 Gew.-%* iii-1	++	++	++	++	++

- \*: Die Gew.-% sind bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i-1 und ii-1.
- 5 -: inhomogene Mischung mit großen Anteilen nicht-dispergierter Komponente ii-1
- +: weitgehend homogene Mischung mit vereinzelt nicht-dispergierter Komponente ii-1
- ++: homogene Mischung mit vollständig dispergierter Komponente ii-1
- 10 In einem Knetter Rheocord® der Fa. Haake wurden bei einer Drehzahl von 60 U/min und einer Temperatur von 160°C unter Argonatmosphäre jeweils 50 g der Komponente i-1 aufgeschmolzen, Komponente iii-1 wurde zugegeben, und die Mischung 10 min geknetet. Anschließend wurde die Komponenten ii-2 zugegeben und bei 160°C weitere 10 min geknetet. Die jeweiligen Mengen der Komponenten iii-1 und ii-2 wurden dabei
- 15 so gewählt, daß sich die in Tabelle 2 wiedergegebenen Zusammensetzungen ergeben. Komponente iii-1 wurde dabei in Form einer Lösung zugegeben, die aus 1 Gewichtsteil iii-1, einem Gewichtsteil Methyläthylketon und 0,03 Gewichtsteilen Di-t-Butylperoxid bestand.
- 20 Die nach der vorab beschriebenen Methode bestimmten Homogenitäten der erhaltenen Mischungen werden ebenfalls in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2:

	ii-2 20 Gew.-%*	ii-2 40 Gew.-%*	ii-2 60 Gew.-%*	ii-2 70 Gew.-%*	ii-2 80 Gew.-%*
0 Gew.-%* iii-1 (zum Vergleich)	+	-	-	-	-
1,0 Gew.-%* iii-1	++	++	+	-	-
1,5 Gew.-%* iii-1	++	++	++	+	+
3,0 Gew.-%* iii-1	++	++	++	++	++
5,0 Gew.-%* iii-1	++	++	++	++	++

- \*: Die Gew.-% sind bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i-1 und ii-2.
- : inhomogene Mischung mit großen Anteilen nicht-dispergierter Komponente ii-2
- +: weitgehend homogene Mischung mit vereinzelt nicht-dispergierter Komponente ii-2
- 5 ++: homogene Mischung mit vollständig dispergierter Komponente ii-2

In einem Knetter Rheocord® der Fa. Haake wurden bei einer Drehzahl von 60 U/min und einer Temperatur von 190°C unter Argonatmosphäre jeweils 50 g der Komponente i-1 oder i-1-V aufgeschmolzen, Komponente iii-1 wurde zugegeben, und die Mischung  
10 10 min geknetet. Anschließend wurde die Komponenten ii-1 zugegeben und bei 190°C weitere 10 min geknetet. Die jeweiligen Mengen der Komponenten iii-1 und ii-1 wurden dabei so gewählt, daß sich die in Tabelle 3 wiedergegebenen Zusammensetzungen ergeben. Komponente iii-1 wurde dabei in Form einer Lösung zugegeben, die aus 1  
15 Gewichtsteil iii-1, einem Gewichtsteil Methylethylketon und 0,03 Gewichtsteilen Di-t-Butylperoxid bestand.

Die nach der vorab beschriebenen Methode bestimmten Abbauraten\*\* der erhaltenen Mischungen werden ebenfalls in Tabelle 3 wiedergegeben.

20

25

30

35

40

Tabelle 3

Mischung	Abbaurates** nach 0 Wochen (Gew.-%)	Abbaurates** nach 1 Woche (Gew.-%)	Abbaurates** nach 2 Wochen (Gew.-%)	Abbaurates** nach 3 Wochen (Gew.-%)	Abbaurates** nach 4 Wochen (Gew.-%)
i-1-V, 50 Gew.-%* ii-1, 50 Gew.-%* iii-1, 0 Gew.-%* (zum Vergleich)	100	95	89	82	78
i-1-V, 50 Gew.-%* ii-1, 50 Gew.-%* iii-1, 1,0 Gew.-%* (zum Vergleich)	100	98	94	91	87
i-1, 50 Gew.-%* ii-1, 50 Gew.-%* iii-1, 0 Gew.-%* (zum Vergleich)	100	95	87	70	52
i-1, 50 Gew.-%* ii-1, 50 Gew.-%* iii-1, 1,0 Gew.-%*	100	94	72	53	31

5 \*: Die Gew.-% sind bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i-1 (bzw. i-1-V) und ii-1.

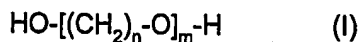
\*\* : Abbaurates ist definiert wie auf Seite 17, Zeilen 13 bis 15 beschrieben

Die Versuche belegen, daß die erfindungsgemäßen Polyestermischungen mit hohem Anteil nachwachsender Rohstoffe gute Verarbeitungseigenschaften und verbesserte Abbauraten aufweisen.

## Patentansprüche

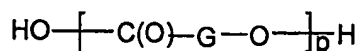
1. Biologisch abbaubare Polyestermischung, umfassend
- 5 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung (Komponente i) und
- 10 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines nachwachsenden Rohstoffs (Komponente ii) und
- 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, einer Komponente iii, die zur Ausbildung kovalenter Bindungen sowohl mit Komponente i als auch mit Komponente ii geeignet ist.
- 15 2. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach Anspruch 1, wobei Komponente i aufgebaut ist aus:
- A) einer Säurekomponente aus
- 20 a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen oder mindestens einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon
- 25 a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und
- a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- 30 wobei die Molprozentage der Komponenten a1) bis a3) zusammen 100% ergeben und
- B) einer Diolkomponente aus mindestens einem C<sub>2</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkandiol oder einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkandiol oder Mischungen davon
- 35 und gewünschtenfalls darüber hinaus eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus
- C) einer Komponente ausgewählt aus
- 40

- c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel I

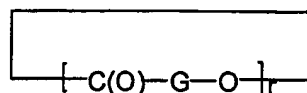


In der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen,

- c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure der Formel IIa oder IIb



(IIa)



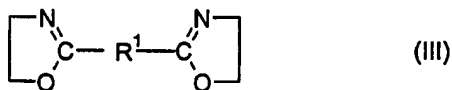
(IIb)

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht

- c3) mindestens einem Amino- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{12}$ -alkanol oder mindestens einem Amino- $\text{C}_5$ -bis  $\text{C}_{10}$ -cycloalkanol oder Mischungen davon

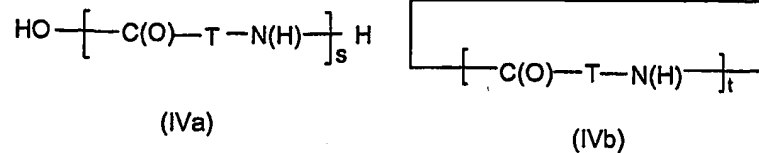
- c4) mindestens einem Diamino- $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkan

- c5) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel III



wobei  $\text{R}^1$  eine Einfachbindung, eine  $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit  $z = 2, 3$  oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet

- c6) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, Verbindungen der Formeln IV a und IVb

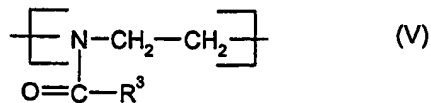


5

in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_u-$ , wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$ , wobei  $\text{R}^2$  für Methyl oder Ethyl steht,

10

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V



15

in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_5-\text{C}_8$ -Cycloalkyl, unsubstituierten oder mit  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylgruppen bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

oder Mischungen aus c1) bis c6)

20

und

D) einer Komponente ausgewählt aus

25

d1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

d2) mindestens eines Isocyanates

d3) mindestens eines Divinylethers

30

oder Mischungen aus d1) bis d3).

3. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei Komponente ii mindestens ein Stoff ausgewählt aus der Gruppe Stärke, Cellulose, Lignin, Holz und Cerealien ist.

35

4. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Komponente iii eine ungesättigte Carbonsäure oder ein Derivat dieser ist.
- 5 5. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Komponente iii Maleinsäureanhydrid ist.
6. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Komponente iii eine organische Carbonsäure ist, die unter Abspaltung von Wasser ungesättigte Carbonsäuren bilden kann.
- 10 7. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei Komponente iii eine Verbindung enthaltend zwei oder mehr Epoxidgruppen im Molekül ist.
- 15 8. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Komponente iii Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat ist.
- 20 9. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 8, umfassend  
10 bis 70 Gew.-% Komponente i und  
30 bis 90 Gew.-% Komponente ii,  
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii.
- 25 10. Biologisch abbaubare Polyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 9, umfassend 0,5 bis 10 Gew.-% Komponente iii, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polyestermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten i, ii und iii in einem Schritt gemischt und, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Radikalstarters, zur Reaktion gebracht werden.
- 35 12. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polyestermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt Komponente iii mit einer der Komponenten i oder ii gemischt und, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Radikalstarters, zur Reaktion gebracht wird, und in einem zweiten Schritt die jeweils noch nicht eingesetzte Komponente ii oder i  
40 eingemischt und zur Reaktion gebracht wird.

13. Verwendung der biologisch abbaubaren Polyestermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Blends, Formteilen, Folien oder Fasern.
- 5 14. Blends, Formteile, Folien oder Fasern, umfassend biologisch abbaubare Polyester-mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008717

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L67/00 C08F291/00 C08L3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200377 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-820021 XP002302306 & JP 2003 221423 A (AEBA T) 5 August 2003 (2003-08-05) abstract	1-5, 9-11,13, 14
X	US 6 235 815 B1 (GRIGAT ERNST ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) column 2, line 36 - line 48 column 5, line 30 - line 50 column 8, line 10 - line 46 example 3	1-3,13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/083784 A (FOOD & PACKAGING CT MAN LTD ; GRALTON JOHN (AU); HALLEY PETER (AU); MC) 24 October 2002 (2002-10-24) claims 1,4 page 3, line 25 - line 32 -----	1-10, 12-14
Y	EP 0 596 437 A (FLUNTERA AG) 11 May 1994 (1994-05-11) claims 1,5,6,13,20,21 page 6, paragraph 2-4 page 8, paragraph 2 -----	1-10, 12-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008717

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003221423	A	05-08-2003	NONE	
US 6235815	B1	22-05-2001	DE 19624641 A1	08-01-1998
			AT 221559 T	15-08-2002
			AU 724636 B2	28-09-2000
			AU 3044597 A	07-01-1998
			CA 2258843 A1	24-12-1997
			CN 1222171 A ,B	07-07-1999
			DE 29710825 U1	08-01-1998
			DE 29710826 U1	08-01-1998
			DE 29710829 U1	20-11-1997
			DE 59707871 D1	05-09-2002
			DK 906367 T3	25-11-2002
			EP 0906367 A1	07-04-1999
			ES 2182087 T3	01-03-2003
			WO 9748764 A1	24-12-1997
			JP 2000515566 T	21-11-2000
			KR 2000016673 A	25-03-2000
			NO 985609 A	01-12-1998
			PT 906367 T	31-12-2002
			US 2001039303 A1	08-11-2001
WO 02083784	A	24-10-2002	WO 02083784 A1	24-10-2002
			EP 1392770 A1	03-03-2004
			US 2004122135 A1	24-06-2004
EP 0596437	A	11-05-1994	DE 4237535 A1	11-05-1994
			AT 158805 T	15-10-1997
			BR 9304477 A	26-07-1994
			CN 1088226 A ,B	22-06-1994
			DE 9321391 U1	25-09-1997
			DE 59307460 D1	06-11-1997
			DK 596437 T3	25-05-1998
			EP 0596437 A2	11-05-1994
			ES 2107600 T3	01-12-1997
			GR 3025086 T3	30-01-1998
			HK 1014016 A1	07-07-2000
			SG 72624 A1	16-04-2002
			US 6214907 B1	10-04-2001
			US 5844023 A	01-12-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/008717

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08L67/00 C08F291/00 C08L3/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200377 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-820021 XP002302306 & JP 2003 221423 A (AEBA T) 5. August 2003 (2003-08-05) Zusammenfassung	1-5, 9-11,13, 14
X	US 6 235 815 B1 (GRIGAT ERNST ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Spalte 2, Zeile 36 - Zeile 48 Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 50 Spalte 8, Zeile 10 - Zeile 46 Beispiel 3	1-3,13, 14
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Oktober 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/11/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lauteschlaeger, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008717

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/083784 A (FOOD & PACKAGING CT MAN LTD ; GRALTON JOHN (AU); HALLEY PETER (AU); MC) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Ansprüche 1,4 Seite 3, Zeile 25 - Zeile 32 -----	1-10, 12-14
Y	EP 0 596 437 A (FLUNTERA AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Ansprüche 1,5,6,13,20,21 Seite 6, Absatz 2-4 Seite 8, Absatz 2 -----	1-10, 12-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2003221423 A	05-08-2003	KEINE	
US 6235815 B1	22-05-2001	DE 19624641 A1	08-01-1998
		AT 221559 T	15-08-2002
		AU 724636 B2	28-09-2000
		AU 3044597 A	07-01-1998
		CA 2258843 A1	24-12-1997
		CN 1222171 A ,B	07-07-1999
		DE 29710825 U1	08-01-1998
		DE 29710826 U1	08-01-1998
		DE 29710829 U1	20-11-1997
		DE 59707871 D1	05-09-2002
		DK 906367 T3	25-11-2002
		EP 0906367 A1	07-04-1999
		ES 2182087 T3	01-03-2003
		WO 9748764 A1	24-12-1997
		JP 2000515566 T	21-11-2000
		KR 2000016673 A	25-03-2000
		NO 985609 A	01-12-1998
		PT 906367 T	31-12-2002
		US 2001039303 A1	08-11-2001
WO 02083784 A	24-10-2002	WO 02083784 A1	24-10-2002
		EP 1392770 A1	03-03-2004
		US 2004122135 A1	24-06-2004
EP 0596437 A	11-05-1994	DE 4237535 A1	11-05-1994
		AT 158805 T	15-10-1997
		BR 9304477 A	26-07-1994
		CN 1088226 A ,B	22-06-1994
		DE 9321391 U1	25-09-1997
		DE 59307460 D1	06-11-1997
		DK 596437 T3	25-05-1998
		EP 0596437 A2	11-05-1994
		ES 2107600 T3	01-12-1997
		GR 3025086 T3	30-01-1998
		HK 1014016 A1	07-07-2000
		SG 72624 A1	16-04-2002
		US 6214907 B1	10-04-2001
		US 5844023 A	01-12-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**